



Bisfenol A: Efeitos no Sistema Endócrino e Mitigação Ambiental

Pedro Assunção de Abreu

Monografia em Engenharia Química

Orientadora

Prof. Lídia Yokoyama, DSC

Fevereiro de 2020

BISFENOL A: EFEITOS NO SISTEMA ENDÓCRINO E MITIGAÇÃO AMBIENTAL

Pedro Assunção de Abreu

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, Dsc

Carla Reis de Araújo, Dsc

Diego Macedo Verteu, Dsc

Orientado por:

Lídia Yokoyama, Dsc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Ficha Catalográfica

Abreu, Pedro Assunção de. Bisfenol A: Efeitos do Sistema Endócrino e Mitigação Ambiental. / Pedro Assunção de Abreu. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.vii, 122 p.; il.(vii, 40) (Monografia)–UniversidadeFederaldoRiodeJaneiro,EscoladeQuímica,2020.
Orientador(es): Lídia Yokoyama. 1. Palavra chave. 2. Palavra chave. 3. Palavra chave. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama. I. Bisfenol A: Efeitos do Sistema Endócrino e Mitigação Ambiental.

Dedico este trabalho à minha mãe, para sempre será meu exemplo.

“O sucesso consiste em ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”

Winston Churchill

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família: minha mãe Eliane, meu pai Francisco e meu irmão Lucas, cujo suporte até esse momento da minha vida foi a base desta conquista. Além disso, aos meus amigos de faculdade da EQSTRONDA e demais grupos de amigos, que estiveram comigo do início até o fim e aos professores que me transmitiram conhecimentos que levarei para a vida. Por último à minha orientadora, Lídia Yokoyama, agradeço todo o suporte no fim dessa etapa e início de muitas próximas.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

BISFENOL A: EFEITOS NO SISTEMA ENDÓCRINO E MITIGAÇÃO AMBIENTAL

Pedro Assunção de Abreu

Fevereiro, 2020

Orientadora: Prof. Lídia Yokoyama, Dsc

Com os avanços tecnológicos ao longo dos anos foi possível a detecção de compostos em concentrações cada vez menores no meio ambiente e nos seres vivos. Alguns desses compostos foram chamados de Disruptores Endócrinos por serem suspeitos de interferir no sistema endócrino de seres vivos. Dentre eles está o Bisfenol A, cuja extensa produção mundial para indústria de bens de consumo fez a comunidade científica se questionar a respeito de sua potencial ameaça nesse sentido. Os mecanismos de interação do Bisfenol A no meio ambiente e com os seres vivos não são completamente conhecidos e os tratamentos de efluentes e a indústria mundial não estão adaptados para controlar os níveis de contaminação por Bisfenol A, sendo assim o presente trabalho tem como objetivo levantar o conhecimento atual a respeito do impacto do Bisfenol A no sistema endócrino dos seres vivos e quais as opções atualmente disponíveis para mitigar esse risco.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	10
Capítulo 2 – Objetivos	11
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos Específicos	11
Capítulo 3 – Informações Gerais Sobre o Bisfenol A	11
3.1 Indústria, Produção e Polêmica em torno do Bisfenol A	11
3.2 Síntese do Bisfenol A	12
3.3 Características Químicas e Físicas do Bisfenol A	13
3.4 Principais Derivados do Bisfenol A	13
3.4.1 Policarbonatos	13
3.4.2 Resinas Epóxi	14
Capítulo 4 – Impacto do Bisfenol A nos Seres Vivos	14
4.1 A Polêmica em Torno do Bisfenol A	14
4.2 Principais Formas de Exposição ao Bisfenol A	15
4.3 Ação dos Disruptores Endócrinos no Organismo dos Seres Vivos	17
4.3.1 O Sistema Endócrino e seus Principais Componentes	17
4.3.2 Mecanismo de Ação dos Hormônios dentro do Corpo Humano	20

4.3.3 Disruptores Endócrinos e o Efeito de Mimetização	22
4.3.4 Ação Disruptora do Bisfenol A	24
4.4 Controle do Bisfenol A e Mudanças nos Hábitos de Consumo	25
Capítulo 5 – Processos de Tratamento de Bisfenol A	26
5.1 Introdução aos Processos de Tratamento	26
5.2 Principais Processos de Tratamento de Bisfenol A na Literatura	27
5.2.1 Processos Envolvendo Sorção	29
5.2.2 Processos Eletroquímicos	30
5.2.3 Processos Oxidativos Avançados	31
5.3 Estado da Arte Sobre o Bisfenol A e Disruptores Endócrinos	32
Capítulo 6 – Conclusões	34
Referência Bibliográficas	35

Capítulo 1 - Introdução

Com avanços no campo das ciências e tecnologias ao longo dos anos, novas técnicas analíticas e equipamentos cada vez mais sensíveis foram desenvolvidos, tornando possível a detecção de compostos químicos que antes não era possível, principalmente em amostras de água dos nos corpos hídricos naturais onde a concentração dos contaminantes se encontra muito baixa, na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L .

Esses compostos são denominados de micropoluentes, alguns dos quais com potencial de interagir com o meio ambiente e com os seres vivos, provocando efeitos nocivos à ambos.

As interações desses micropoluentes no meio ambiente se dão através de mecanismos complexos, e devido a esta ocorrência os atuais sistemas de tratamento de água ainda não são poucos aplicados e deficientes na remoção desses compostos, e nem tampouco a legislação faz menção sobre a maioria desses compostos.

Alguns estudos sugerem que uma parcela desses micropoluentes pode possuir características bioacumulativas, ou seja, os mesmos podem ser acumulados em um organismo vivo e transmitidos através da cadeia alimentar, o que poderia gerar consequências cada vez maiores para os seres vivos no topo dessa cadeia, onde se encontra o ser humano (BERNARDO et al., 2015).

Dentre os micropoluentes, existem compostos que são capazes de interagir com o Sistema Endócrino (SE) de animais e do ser humano, desregulando suas funções e causando efeitos devastadores de caráter crônico ou agudo. A esses compostos foi dado o nome de Disruptores Endócrinos (DE).

Dentre os DE os mais comuns são os hormônios, os quais podem ter origem natural ou sintética e podem interagir nos seres vivos exercendo a ação de hormônios já existentes ou inibindo/estimulando a ação desses hormônios. Tal regulação pertence ao conjunto das funções do Sistema Endócrino (SE) dos seres vivos, o qual é o responsável pela sua regulação hormonal, da reprodução, do crescimento e do comportamento dos seres vivos.

Dessa forma, os DE são nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos, por serem capazes de influenciar nesses sistemas essenciais à vida sua manutenção.

A partir disso, se tornou importante conhecer os tipos de DE mais comuns, os quais seriam, teoricamente, os responsáveis pelo maior impacto nos tempos atuais, dentre os quais se destaca o Bisfenol A (BFA).

O Bisfenol A está regularmente em contato com os seres humanos e meio ambiente, sendo encontrados em diversos tipos de fontes, principalmente através da alimentação. Já é comprovada sua ação estrogênica e diversos efeitos já foram relatados em literatura no que diz respeito à essa ação.

O presente trabalho busca entender a realidade do risco de exposição dos seres vivos e do meio ambiente ao Bisfenol A, entendendo qual é o real risco associado à esse composto e o que vêm sendo estudado para mitigar esse impacto, antes que atinja o meio ambiente natural.

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é mapear e levantar os riscos do Bisfenol A à população e aos organismos vivos e as tecnologias mitigadoras para a sua remoção e degradação em soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar os riscos do Bisfenol A aos organismos vivos.
- Levantar as tecnologias de tratamento para a degradação ou remoção de BFA

Capítulo 3 – Informações Gerais Sobre o Bisfenol A

3.1 – Indústria, Produção e Polêmica em torno do Bisfenol A

A primeira descrição do Bisfenol A foi feita pelo químico russo Alexander P. Dianin em 1891, mas sua primeira síntese ocorreu somente em 1905 e foi feita por Thomas Zincke, a partir de fenol e acetona, na Universidade de Marburg na Alemanha (HUANG YQ et al., 2012). Em 1953 os cientistas Daniel Fox da General Electric e Hermann Schnell da Bayer AG descobriram que o BFA tinha a capacidade de formar ligações cruzadas durante o processo de polimerização de policarbonatos, sendo assim, à partir de 1957 o BFA começou a ser produzido industrialmente para fabricação de policarbonatos nos EUA e no ano seguinte na Europa. (ENCARNAÇÃO, 2007).

Alguns anos depois foi descoberta a aplicação do BFA na produção de resinas epóxi, usadas para revestir latas de alimentos em conserva (BERNARDO et al., 2015). Até os dias atuais, a produção de resinas e policarbonatos são as duas principais indústrias envolvidas no consumo de BFA, o qual é produzido em larga escala em todo o mundo e cuja demanda mundial cresce aproximadamente entre 6 e 10% por ano (FLINT; WALLACE, 2012). Porém, o BPA também é utilizado na produção de diversos outros compostos químicos. A Tabela 3.1 apresenta o perfil das maiores indústrias consumidoras de BPA na Europa.

Tabela 3.1: Principais indústrias que utilizam BPA na Europa em 2012.

Fonte: adaptado de ((MONTAGNER, 2013, p. 15) apud (SENCI, 2015))

Indústria	Ton/Ano	% Consumo
Policarbonato	485	71
Resinas Epóxi	172	25
Resinas Feno Plásticas	9	1,3
Resinas de Poliéster	3	0,4
Revestimentos	2,5	0,4
PVC	2,3	0,3
BPA Alquiloxilado	2	0,3
Papel Térmico	1,4	0,2
Poliuretano	0,95	0,1
Poliamida Modificada	0,15	<0,1
Pneus	0,1	<0,1
Fluido de Freio	0,05	<0,1
Outras	6	0,9
Consumo Total	685	-

A medida que o BPA é produzido, mundialmente, em larga escala, o volume deste componente despejado no meio ambiente pode vir a se tornar considerável dependendo do seu potencial de interação com os organismos vivos e o meio ambiente. A Tabela 3.2 apresenta dados da capacidade de produção mundial de BPA para o ano de 2008 em alguns países. A partir de 2010, a capacidade de produção de BPA já havia superado os 5 milhões de toneladas anuais (SENCI, 2015).

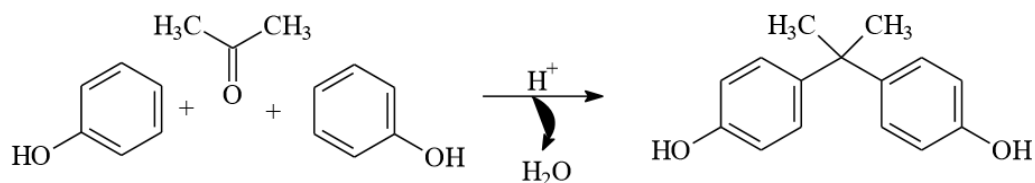
Tabela 3.1: Capacidade anual mundial de produção de BPA (GUERALD, 2014, p. 17 apud (SENCI, 2015)).

País	Cap. de Produção (mil ton)	%
EUA	1075	23%
Brasil	27	1%
Bélgica	220	5%
Alemanha	456	10%
Holanda	410	9%
Espanha	280	6%
Rússia	165	4%
Tchecoslováquia	8,5	0%
Polônia	12	0%
China Continental	167	4%
Taiwan	615	13%
Japão	611	13%
Coréia do Sul	260	6%
Singapura	230	5%
Tailândia	160	3%
Total	4696,5	-

3.2 Síntese do Bisfenol A

A síntese do BPA é realizada por condensação a partir da reação entre duas moléculas de fenol e uma molécula de acetona, em meio ácido ou básico como apresentado na Figura 3.1. (ENCARNAÇÃO, 2007; MICHALOWICZ, 2014).

Figura 3.1: Reação de Síntese do BPA. Fonte: (ALONSO, 2013, p. 33)



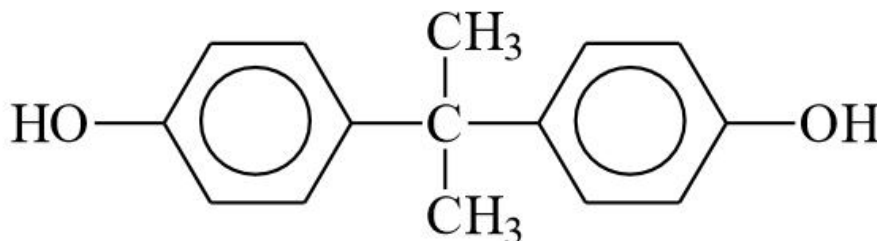
Comercialmente, a produção do BPA é feita pela reação de condensação catalítica do ácido clorídrico com dois mols de fenol e um mol de acetona. A síntese comercial no BPA ocorre sob fluxo borbulhante de cloreto de hidrogênio, onde fenol e acetona são injetados num reator recheado de resina catiônica e a conversão em BFA ocorre na temperatura aproximada de 75°C. A mistura resultante é então encaminhada para um concentrador livre de água e acetona à pressão reduzida. Ao final da reação, o BFA é resfriado, lavado com fenol e então destilado sob pressão reduzida até se cristalizar na forma de um pó branco, (Groshart, et al., 2001).

Existem duas principais rotas de produção de BPA: o de custo mais elevado onde contém até 0,2 % de 2,4-isopropilidenedifenol e é destinado à produção de policarbonatos para garantir suas propriedades óticas e de resistência; já o mais econômico contém 5 – 7% deste mesmo isômero e é destinado a indústria de resinas epóxi (Groshart, et al., 2001).

3.3 Características Químicas e Físicas do Bisfenol A

Do ponto de vista químico, o BFA ou 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano é constituído por dois anéis fenólicos ligados por uma ponte de metil, com dois grupos funcionais metil ligados à ponte (MICHALOWICZ, 2014). O BPA possui duas hidroxilas fenólicas com $pK_a = 9,8$ as quais se encontram desprotonadas em pH próximo de 10, sendo estas as principais responsáveis pela sua reatividade e ação estrogênica (PEREIRA, 2011). A Figura 3.1 mostra a estrutura química da molécula de BFA.

Figura 3.1: Fórmula estrutural do Bisfenol A. Fonte: (In: COSTA, 2008, p. 7).



O BFA possui massa molecular de 228,29 g/mol e é uma substância sólida, branca e cristalina a temperatura ambiente. Além disso, seu ponto de fusão é 156 °C e seu ponto de ebulição 220 °C, usando com referência uma pressão de 5 kPa.

Assim como outros compostos fenólicos, o BPA pode ser convertido em éteres, ésteres e sais. Além disso, o BPA participa de reações de substituição eletrofílica tais como nitração, sulfonação, ou alquilação (MICHALOWICZ, 2014).

3.4 Principais Derivados do Bisfenol A

Dentre os produtos derivados de BFA com produção em larga escala na indústria química mencionados anteriormente, se destacam os compostos plásticos à base de policarbonatos e os vernizes, derivados das resinas epóxi (Vale. L.Y. e Silva. R. P.).

3.4.1 Policarbonatos

Os policarbonatos (PC) são um poliésteres de cadeia linear (Figura 3.3) , obtidos através da transesterificação entre um composto aromático hidroxilado, neste caso o BFA, e o carbonato de difenila ou cloreto de carbonila (PEREZ, 2012). Possuem características de alta transparência, leveza, resistência mecânica e resistência térmica. Devido a essas características, os policarbonatos são utilizados na fabricação de recipientes retornáveis e reutilizáveis destinados a entrar em contato com alimentos (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 3.3: Reação de Formação de Policarbonato à partir de cloreto de carbonila e BFA. Fonte: (NAHRA, 2018)



3.4.2 Resinas Epóxi

As principais resinas sintéticas utilizadas no recobrimento de latas metálicas, principalmente para acondicionamento de alimentos, pertencem aos grupos das resinas epóxi e as resinas fenólicas. Ainda existe a possibilidade de combinação entre esses grupos na forma de resinas epóxi-fenólicas, de uso praticamente universal. Essa combinação de resinas epóxi-fenólicas reúne praticamente todas as características necessárias aos vernizes para latas de alimentos, tais como flexibilidade, aderência e resistência química (SARON, 2004).

As resinas epóxi a partir de BFA são obtidas comercialmente, a partir da reação entre BFA e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano), resultando no monômero conhecido como éter diglicídico do BFA, também conhecido como BADGE (CAO XL; POPOVIC, 2009). A Figura 3.4 apresenta a estrutura de uma resina epóxi fenólica.

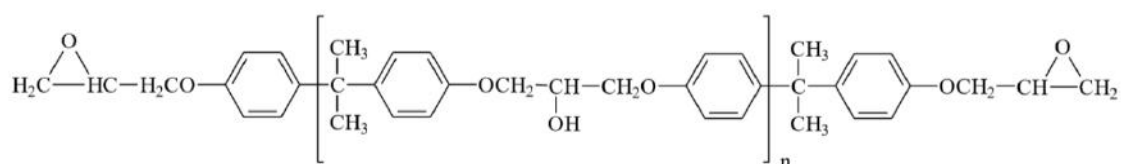


Figura 3.4: Estrutura química de uma resinas epóxi. Fonte: GOTRO, 2013

Capítulo 4 – Impacto do Bisfenol A nos Seres Vivos

4.1 – A Polêmica em Torno do Bisfenol A

Após alguns estudos mencionarem sobre as possíveis consequências negativas do uso e contato com o BPA, diversos órgãos reguladores ao redor do mundo começaram a discutir e deliberar a respeito do assunto e o número de pesquisas científicas sobre o BPA foi crescendo na busca do entendimento do real perigo que o mesmo oferece ao meio ambiente e aos organismos vivos.

Em relatório feito pela OMS em 2010, há destaque de alguns pontos importantes a respeito do tema BPA: “Para a maioria dos desfechos estudados, a exposição ao BPA mostrou efeito muito inferior aos níveis que causariam preocupações, não incorrendo em problemas de saúde”. Estudos de toxicidade sobre desenvolvimento e sobre reprodução, nos quais são avaliados os desfechos convencionais, somente apresentam problemas em doses elevadas, quando apresentam. Alguns poucos estudos mostraram associação de desfechos emergentes (como desenvolvimento neurológico específico ao sexo, ansiedade, mudanças pré-neoplásticas nas glândulas mamárias e próstata de ratos e parâmetros visuais do esperma) à exposição em doses mais baixas de BPA. Segundo os especialistas, devido à considerável incerteza relacionada com a validade e relevância destas observações referentes a baixas doses de BPA seria prematuro afirmar que estas avaliações fornecem uma estimativa realista do risco à saúde humana. No entanto, estes resultados devem orientar estudos a fim de reduzir as incertezas existentes (ANVISA, 2015).

De 2010 até o momento, novos estudos foram realizados sobre o potencial disruptivo do BPA em relação ao Sistema Endócrino e Sistema Nervoso dos seres vivos.

Nos seres humanos, esse impacto se dá independente da faixa etária. Nos recém-nascidos, o BPA pode afetar principalmente o desenvolvimento de órgãos sexuais de forma direta ou alterar o desenvolvimento das gônadas, responsáveis pela produção de hormônios sexuais. Na adolescência, essas possíveis alterações se relacionam principalmente com a puberdade precoce e obesidade, e já na vida adulta, estão ligadas principalmente a casos de câncer de mama, próstata, à infertilidade e à impotência (OTERO E CARVALHO, 2014).

Em estudos sobre os efeitos do BPA em gestantes e seus bebês recém-nascidos mostraram que em grávidas, quanto maior o nível de BPA na urina, menor a quantidade de tiroxina, o hormônio T4 da tireóide responsável pela regulação do metabolismo, o que está associado ao quadro de hipotireoidismo. Já entre bebês do sexo masculino, maiores níveis de BPA na urina correspondem a menores taxas de TSH, um hormônio da hipófise que estimula a tireóide, o que caracteriza um quadro de hipertireoidismo (CHEVREIER *et al.*, 2013).

Estudos com camundongos expostos ao BPA revelaram alteração na estrutura de suas glândulas mamárias que aumentam o risco da geração de lesões cancerígenas (Veja, 2012). Além disso, o BPA também pode estar relacionado aos casos de desenvolvimento de doenças como a Síndrome de Down. Um estudo *in vitro* da Faculdade de Medicina de Oxford em conjunto com o Hospital Vall d’Hebron em Barcelona, mostrou que a presença de BFA no ambiente *in vitro* aumentou o risco de troca de cromossomos, inclusive o cromossomo 21, implicando aumento do risco de desenvolvimento de Síndrome de Down (OTERO E CARVALHO, 2014).

Dessa forma, diversos são os motivos para se estudar e melhor compreender o efeito do BPA e demais compostos DE no metabolismo humano e animal, além de sua natureza como um todo.

4.2 Principais formas de exposição ao Bisfenol A

Com o aumento do volume mundial de demanda por BFA desde a década de 60, este composto passou a ser cada vez mais presente no meio ambiente e no dia a dia das populações, as quais estão mais expostas a esse produto, desde então. Especialistas estimam que o consumo médio de BPA por dia está em torno de 10 microgramas/dia (OTERO E CARVALHO, 2014).

A exposição ao Bisfenol A pode se dar por 3 vias: ocupacional, ambiental e alimentar (MICHALOWICZ, 2014).

A exposição ocupacional se dá principalmente em trabalhadores de indústrias de síntese de Bisfenol A, Policarbonatos, Resinas epóxi, PVC, papel térmico e tetrabromobisfenol A (ENCARNAÇÃO, 2007).

A exposição ambiental se dá através da contaminação atmosférica, aquática e do solo com BPA, devido as atividades industriais envolvendo o BFA. Além disso, a exposição também pode se dar através de tratamentos dentários que usam selantes à base de BFA (ENCARNAÇÃO, 2007).

A exposição alimentar se dá através do uso de recipientes contendo policarbonatos na sua composição ou resinas epóxi no seu revestimento interno e/ou externo. O BFA é o monômero base para síntese desses materiais, os quais entram em contato direto com o alimento (MICHALOWICZ, 2014).

A exposição ao BFA pode ser dar do ventre materno até o nascimento e durante toda vida dos seres vivos. Estudos mostram diversos efeitos crônicos e agudos devido à exposição ao BFA durante a gestação e após o nascimentos em seres humanos. Além disso, os efeitos do BFA sobre o desenvolvimento e diferenciação dos órgãos dependem tanto da dose quanto da exposição pré-natal precoce.

Segundo (CAMARCA *et al.*, 2016), durante o desenvolvimento fetal os seres humanos já são expostos cronicamente à doses pequenas, porém ativas, de polímeros a base de BFA.

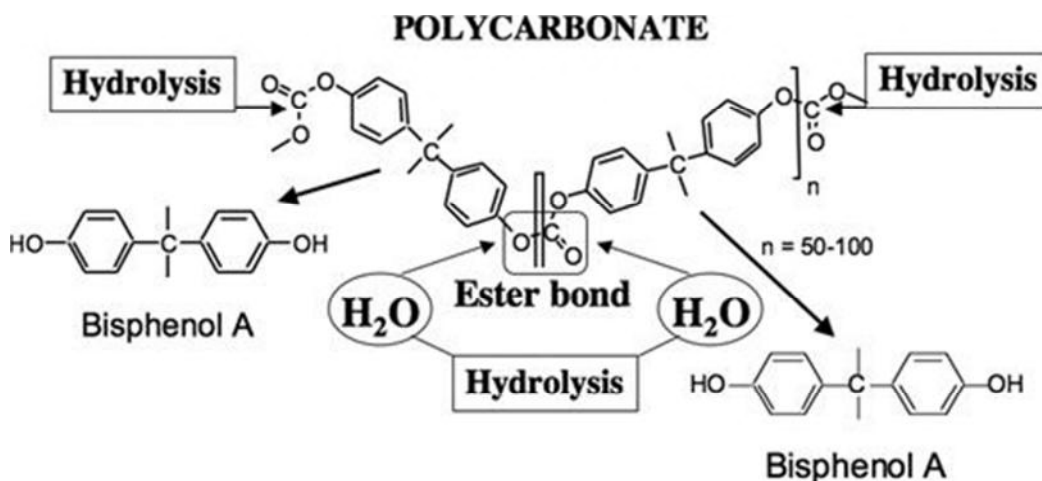
Dentre as vias mencionadas a via oral se destaca dado que implica em exposição constante ao BFA através da alimentação, mesmo que em concentrações muito pequenas (BERNARDO *et al.*, 2015). Segundo World Health Organization (2010), o alimento é de longe o maior contribuinte da exposição global ao BPA para a maioria dos grupos populacionais.

Muitos estudos citam a migração do BFA e seus derivados a partir das embalagens de alimentos como responsáveis pela sua contaminação, já que são responsáveis pelo acondicionamento, transporte e armazenamento seguro desses alimentos. A medida que cada vez mais essa forma de transporte e proteção dos alimentos passou a ser usada pela população mundial, sua produção cresceu e os problemas toxicológicos provenientes de sua interação com os alimentos foram se tornando mais perceptíveis.

A migração do BFA a partir de recipientes de Policarbonatos foi descoberta acidentalmente quando foi identificada a liberação de compostos químicos com atividade estrogênica quando esses recipientes eram autoclavados (KRISHNAN *et al.*, 1993).

Durante a formação de Policarbonatos, quando o BFA é polimerizado, formam-se ligações éster que podem sofrer processo de hidrólise (Figura 4.1), o qual é acelerado por aumento de temperatura e exposição à compostos ácidos e básicos, gerando BFA. Além disso, os Policarbonatos podem ser incompletamente polimerizados, carregando resíduos de BFA na sua estrutura (WADE *et al.*, 2006). Para ambos os casos, o BPA migra para os alimentos e entra em contato direto com os consumidores via exposição alimentar.

Figura 4.1 : Hidrólise da ligação Éster de Policarbonato e Geração de BFA.
Fonte: (WADE *et al*, 2006)



Compostos tais como as resinas e vernizes têm como função evitar o contato direto dos metais das embalagens com os alimentos. Sua presença nas embalagens evita/inibe reações entre os metais e o alimento, tais como corrosão e sulfuração. Dessa forma, as resinas devem possuir propriedades específicas tais como baixa reatividade e resistência térmica (SARON, 2004).

Embora estes pré-requisitos nas propriedades das resinas, é inevitável a migração de uma vasta quantidade de compostos presentes nas próprias resinas para o alimento, os quais podem apresentar riscos ainda maior para os consumidores.

Dentre os fatores que influenciam na migração de compostos para os alimentos, a temperatura se destaca como grande influenciador dessa migração, por acelerar reações entre os compostos e o processo de decomposição dos mesmos.

Ao aquecer latas de alimentos revestidas interiormente com resinas contendo bisfenol A, Takao e Kohra (2002) mostraram que sua concentração aumentou em média 18,2 vezes com aquecimento das latas da temperatura ambiente até 100°C e em 6 vezes com aquecimento até 80°C .

Além disso, o reuso de materiais plásticos também é um fator importante a ser considerado, já que causa aumento da degradação e migração do BFA para os alimentos (JETTEN;KRUIJF; 2002).

4.3 Ação dos Disruptores Endócrinos no Organismo dos Seres Vivos

4.3.1 Sistema Endócrino e Seus Principais Componentes

O Sistema endócrino é composto por um conjunto de glândulas responsáveis pela metabolização e excreção de vários hormônios (NEUTEGEM, 2008).

Os organismos multicelulares necessitam de um mecanismo que integre e controle a funcionalidade das diferentes células, e este papel é exercido pelo sistema nervoso e endócrino. Esses sistemas funcionam de forma distinta dado que o sistema nervoso se comunica através de impulsos elétricos e o sistema endócrino utiliza hormônios para transportar informações. Dessa maneira, o sistema endócrino é responsável por processos vitais ao organismo tais como velocidade das reações químicas, permeabilidade das membranas celulares, composição e pressão do sangue, características sexuais, regulação de emoções, manutenção da homeostase, dentre outras funções (BERALDO, 2012). Em relação à sua composição, o Sistema endócrino é definido pelo conjunto de glândulas que o compõe pelos hormônios que são por elas excretados (NEUTEGEM, 2008).

Cada glândula presente no SE excreta hormônios específicos que circulam pelo sangue e demais partes do corpo em busca de suas células alvo, as quais possuem receptores que interagem com os mesmos, desencadeando a resposta hormonal. A Tabela 4.1 apresenta as principais glândulas que fazem parte do SE e os principais hormônios excretados.

Cada glândula presente no SE excreta hormônios específicos que circulam pelo sangue e demais partes do corpo em busca de suas células alvo, as quais possuem receptores que interagem com estes hormônios, desencadeando a resposta hormonal.

TABELA 4.1: Principais glândulas do SE, seus hormônios e funções.

GLÂNDULA	HORMÔNIO	PRINCIPAIS FUNÇÕES
Hipotálamo	Hormônio de liberação da tireotropina (TRH)	Estimula a secreção de tireotrofina (TSH) e prolactina.
	Hormônio de liberação da corticotropina (CRH)	Produz a liberação de adrenocorticotrófico (ACTH).
	Hormônio de liberação do hormônio de crescimento (GHRH)	Causa a liberação do hormônio de crescimento.
	Hormônio de liberação das gonadotropinas (GnRH)	Induz a liberação de luteinizante (LH) e de foliculoestimulante (FSH).
Hipotálamo	Dopamina, ou fator inibitório da prolactina (PIF)	Inibe a liberação de prolactina.
Hipófise Anterior	Hormônio de crescimento (GH)	Estimula a síntese de proteínas e o crescimento global da maioria dos tecidos.
	Hormônio tireoestimulante (TSH)	Estimula a síntese e a secreção dos hormônios tireoides (tiroxina e triiodotironina).
	Hormônio adrenocorticotrófico (ACTH)	Estimula a síntese e a secreção dos hormônios adrenocorticais (cortisol, androgênio e aldosterona).
	Prolactina	Promove o desenvolvimento das mamas femininas e a secreção do leite.
	Hormônio foliculoestimulante	Causa o crescimento dos folículos,

	(FSH)	nos ovários, e a maturação dos espermatozoides, nas células de Sertoli, dos testículos.
	Hormônio luteinizante (LH)	Estimula a síntese de testosterona das células de Leydig dos testículos; estimula a ovulação, a formação do corpo lúteo e a síntese de estrogênio e progesterona nos ovários.

TABELA 4.1 (Continuação): principais glândulas do SE, seus hormônios e funções.

GLÂNDULA	HORMÔNIO	PRINCIPAIS FUNÇÕES
Córtex Adrenal	Cortisol	Múltiplas funções metabólicas no controle do metabolismo das proteínas, carboidratos e gorduras; tem também efeitos anti-inflamatórios.
	Aldosterona	Aumenta a reabsorção renal de sódio e a secreção de íons hidrogênio
Pâncreas	Insulina (células β)	Promove a entrada de glicose em muitas células e, dessa maneira, controla o metabolismo dos carboidratos.
	Glucagon (células α)	Aumenta a síntese e a liberação de glicose, pelo fígado.
Paratireóide	Hormônio paratireóideo (PTH)	Controla concentração sérica de íons cálcio aumentando a absorção de cálcio pelo intestino e pelos rins e liberando cálcio dos ossos.
Testículos	Testosterona	Promove o desenvolvimento do sistema reprodutor masculino e os caracteres sexuais secundários masculinos.
Hipófise Posterior	Hormônio antidiurético (ADH) (também denominado vasopressina)	Aumenta a reabsorção de água pelos rins e causa vasoconstrição e elevação da pressão arterial.
Tireóide	Tiroxina (T4), e Triiodotironina (T3)	Aumenta a velocidade das reações químicas na maioria das células, aumentando assim o metabolismo corporal.
	Calcitonina	Promove a deposição de cálcio nos ossos e a concentração de íons cálcios no líquido extracelular.
Ovários	Estrógenos	Promove o crescimento e o desenvolvimento do sistema reprodutor feminino, das mamas femininas e dos caracteres sexuais

		secundários femininos.
	Progesterona	Estimula a secreção do “leite uterino” pelas glândulas endometriais do útero e promove o desenvolvimento do aparelho secretor das mamas.

Cada uma dessas glândulas possui uma localização específica dentro do corpo humano de acordo com suas principais funções. A figura 4.2 apresenta a localização de cada uma dessas glândulas.

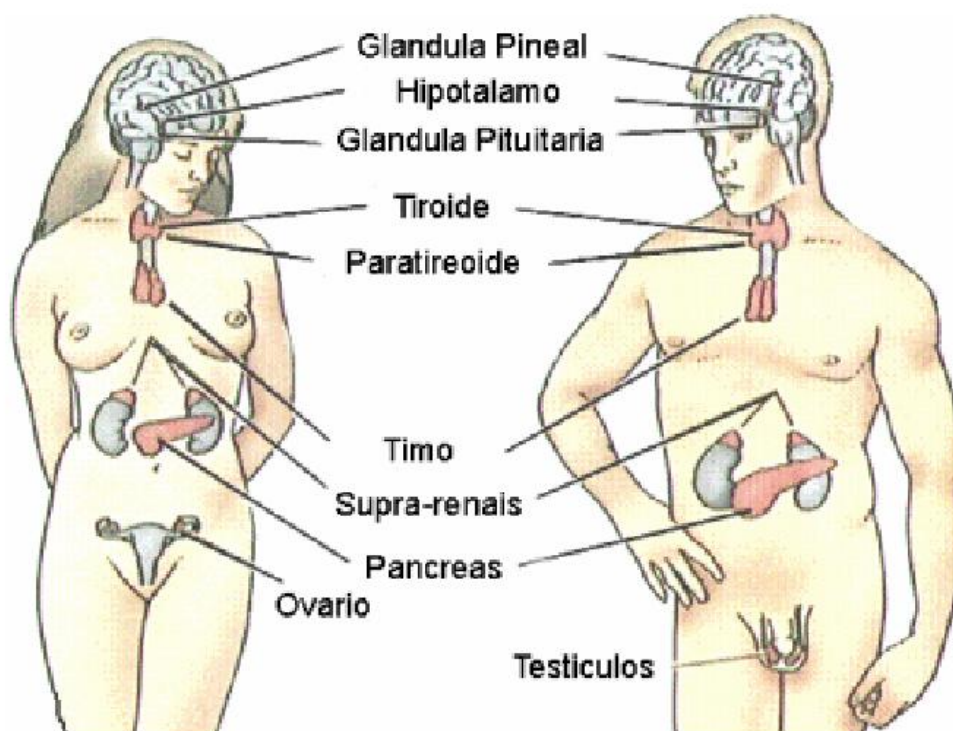


Figura 4.2 : Principais Glândulas do Sistema Endócrino. Fonte: BERALDO, 2012, pg 19.

Devido ao grande número de glândulas e um número maior ainda de tipos de hormônios presentes no corpo humano, cada um exercendo uma determinada função por si só ou em conjunto, cada um desses componentes é de extrema relevância. Desse modo, disfunções no SE impactam em diversos fluxos essenciais do corpo humano, tais como o crescimento, desenvolvimento dos órgãos e do corpo como um todo, reprodução, na diferenciação sexual e formação de todos os sistemas incluindo o Sistema Nervoso e o Sistema Imunológico (CHAMBEL, 2011).

4.3.2 Mecanismo de Ação dos Hormônios dentro do Corpo Humano

Cada hormônio possui um grupo determinado de células sobre as quais o mesmo atua, denominadas células-alvo. Cada célula-alvo possui aproximadamente entre 2.000 e 100.000 receptores específicos para um dado hormônio, os quais são usados para

reconhecimento dos hormônios, sendo esse um mecanismo de chave e fechadura. Apenas quando a combinação correta entre hormônio e receptor ocorre as células-alvo desencadeiam uma resposta hormonal a qual se torna mais intensa a cada etapa, o que faz com que mesmo em baixas concentrações de um determinado hormônio possam produzir respostas metabólicas de ampla escala no organismo (COSTA, 2008).

A ação hormonal depende das características específicas de cada hormônio, porém estes podem ser divididos em dois principais grupos: os hormônios hidrossolúveis e os hormônio lipossolúveis.

Hormônios hidrossolúveis em geral não são capazes de ultrapassar a membrana plasmática das células alvo, sendo assim, necessitam de seus receptores localizados nessas membranas para desencadear a resposta metabólica associada aos mesmos.

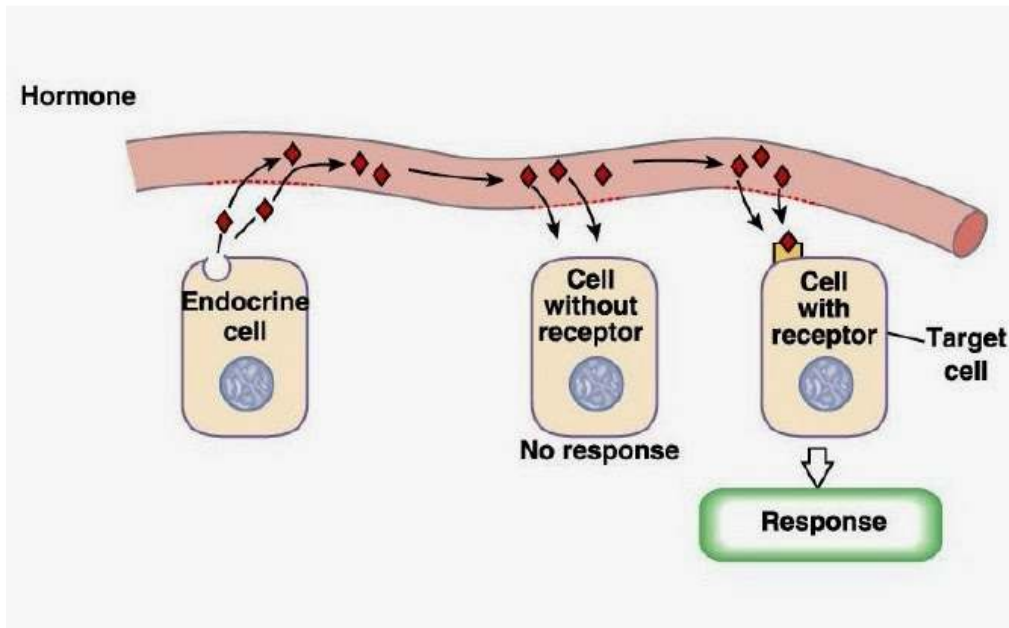
Esses hormônios se ligam aos receptores localizados na membrana plasmática, os quais utilizam de mediadores produzidos por proteínas específicas localizadas na membrana celular. Um desses mediadores é o 3',5'-adenosina monofosfato cíclico ou AMP cíclico, o qual é produzido pela enzima adenil ciclase, presente na membrana celular. Ao se ligar ao receptor hormonal da membrana, este receptor encaminha um sinal que altera a atividade da adenil ciclase, alterando o nível de AMP cíclico.

A alteração dos níveis de AMP cíclico pode alterar diversas funções dentro da célula, dentre elas a permeabilidade da membrana celular e atividade de enzimas do citoplasma ou enzimas nucleares. No caso da membrana celular, o AMP cíclico em geral gera alteração na conformação dessas proteínas. Já no caso de proteínas do citoplasma, o AMP pode inibir ou ativar a ação dessas proteínas. Além disso, no caso de proteínas do citoplasma, o AMP cíclico pode influenciar a ação de genes e assim na transcrição de RNA mensageiro que desencadeiam promoção ou inibição da tradução de proteínas, o que leva a um tipo de resposta mais complexo no organismo.

No caso de hormônios lipossolúveis, os quais são capazes de atravessar a membrana plasmática, seus receptores associados se encontram dentro da célula, no citoplasma. Esse hormônio se liga aos receptores ao entrar na célula e formam um complexo que segue até o núcleo onde atua em um elemento responsivo ao hormônio, ao qual se liga e se inicia um processo que promove ou inibe a ativação de genes para a transcrição de RNA mensageiro, o qual será posteriormente traduzido e levará à formação de proteínas. Dessa forma, hormônios influenciam ativamente do metabolismo celular e de suas vias e funcionamento, em todas as partes do corpo humano (Fonte: USP, 2013).

A Figura 4.3 ilustra o processo de sinalização hormonal mencionado anteriormente, considerando 3 tipos de agentes: uma célula endócrina que dá origem a um hormônio genérico, uma célula sem receptor específico para o hormônio gerado e uma célula com receptor específico para o hormônio gerado. Neste caso, é apresentado o esquema para disrupção a partir de um hormônio hidrossolúvel genérico.

Figura 4.3: Resposta Endócrina na Presença ou Ausência de Receptor Hormonal para um Hormônio Hidrossolúvel. Fonte: (Saraiva, 2013)



Nenhuma resposta é produzida quando um hormônio entra em contato com células as quais não possuem um receptor específico para o mesmo. Já na existência deste receptor, uma resposta hormonal é ativada e desencadeia uma série de reações de acordo com o hormônio ou mimetizador que se liga a esse receptor.

4.3.3 Disruptores Endócrinos e o Efeito de Mimetização

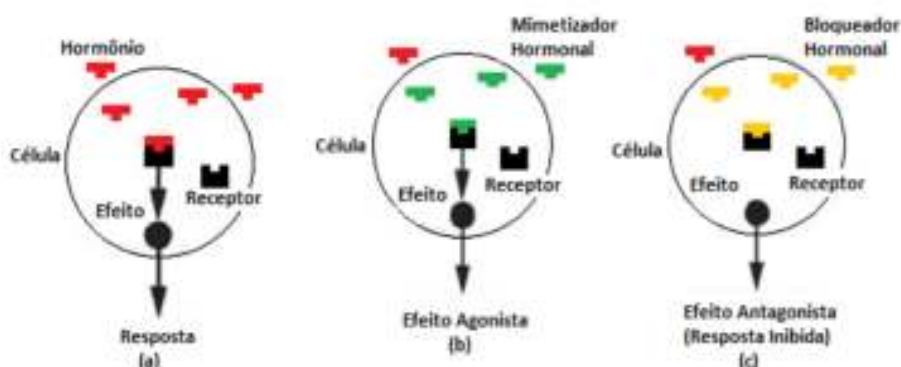
Alguns compostos químicos possuem a capacidade de mimetizar o comportamento dos principais hormônios produzidos pelo SE, interagindo com o mesmo e desregulando suas funções, o que pode causar efeitos crônicos ou agudos na saúde dos indivíduos. A esses compostos foi dado o nome de disruptores endócrinos (DE).

Os mimetizadores se ligam aos receptores de hormônios tais como os próprios hormônios naturais, sendo assim, os DE agem nos mesmos receptores hormonais utilizados pelos hormônios naturais. Essa ação se deve a sua semelhança estrutural com os hormônios em grupos químicos usados para seu reconhecimento nos receptores. Nessa ligação são formados complexos que se ligam à regiões específicas do DNA localizado no núcleo da célula, o que determina a ação dos genes (GHISELLI e JARDIM, 2007).

A mimetização dos hormônios naturais pode ocorrer na forma de duas disfunções distintas: inibindo ou promovendo o SE. O processo de promoção do SE ativando a resposta hormonal é chamado de efeito agonístico, e por outro lado, o processo de inibição do SE inibindo a resposta hormonal é chamado de efeito antagonístico. Tanto o efeito agonista quanto o efeito antagonista são classificados como disfunções do SE. Para ambos, uma resposta hormonal não natural é desencadeada pela ação dos DE, levando à promoção ou inibição da ação do SE de forma equivocada, o que desregula as funções vitais do ser humano de uma forma geral.

A Figura 4.3 apresenta as respostas naturais, agonista e antagonista de forma esquematizada. Durante a resposta natural (a) os hormônios se ligam aos seus receptores promovendo uma resposta adequada. Durante a resposta com efeito agonista (b) os DE mimetizam o comportamento dos hormônios, se ligando aos seus receptores e promovendo a resposta do SE, mesmo em baixas concentrações do hormônio mimetizado. Esta ação promove uma resposta em desacordo com as necessidades do metabolismo. Durante a resposta com efeito antagonista (c), os DE mimetizam o comportamento dos hormônios se ligando aos seus receptores durante ou antes da resposta natural do SE a algum estímulo ou em alta concentração de hormônios naturais. Sendo assim, os DE bloqueiam a ligação dos hormônios aos seus receptores, inibindo a possibilidade de uma resposta hormonal adequada às necessidades do metabolismo.

Figura 4.3 Resposta Hormonal natural e Efeitos Agonista e Antagonista
Fonte: GHISELLI e JARDIM, 2007.



Devido à grande afinidade e sensibilidade dos receptores hormonais aos hormônios, estes são capazes de desencadear uma resposta no organismo mesmo em baixas concentrações. Efeito semelhante é esperado na presença de DE, que mesmo em baixas concentrações também desencadeiam uma resposta no organismo (SANTOS, 2011).

Estudos apontam que os principais estrogênios já encontrados em corpos d'água são os estrogênios naturais estrona, 17β -estradiol e estriol; e o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018). No caso dos bisfenóis, a presença de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em posição para, nos anéis aromáticos da molécula é o que confere capacidade estrogênica a essas moléculas (DODDS E WILFRID, 1936) apud BERNARDO et al., 2015). A Tabela 4.1 apresenta os principais compostos químicos naturais e sintéticos classificados como DE devido à sua frequente presença nas amostras ambientais de água e resíduos em geral.

Tabela 4.2: Principais Compostos Químicos considerados DE
Fonte: Santos (2011).

Compostos Químicos		Principais formas de uso
Organo Oxigenados	Bisfenol	Usados em fábricas de plásticos para produzir resina epóxi, policarbonato e retardantes de chama. Também usados como antioxidante na fabricação de PVC (Policloreto de Vinila).
	Ftalatos	Empregados como aditivos que fornecem flexibilidade e durabilidade aos plásticos. Usado na fabricação de PVC e outras resinas, repelentes e aditivos.
	Dioxinas	Originadas durante a incineração de diversos materiais, como lixo comum e hospitalar, combustão de óleo e ainda de subprodutos de indústrias de materiais
Policlorados	Bifenila Policlorada	Podem ser encontradas em transformadores e capacitores antigos, fluidos hidráulicos, retardantes de chama, plástico, pintura e adesivos etc
	Retardantes de Chama Bromados	Usados em plásticos, têxteis, circuitos eletrônicos, etc, para evitar a propagação de chamas. Empregados por gerarem átomos de halogêneos a partir da degradação térmica dos compostos.
	Pesticidas	Usados na agricultura (diclorodifeniltricloroetano, lindano, metoxicloro etc).

Tabela 4.2 (Continuação): Principais Compostos Químicos considerados DE
Fonte: Santos (2011).

Compostos Químicos		Principais formas de uso
Hormônios	Estrogênio Natural	Estrona, estriol, 17b-estradiol excretado pelo homem e outros animais com o sistema endócrino semelhante.
	Estrogênio Sintético	Etinilestradiol utilizado em pílulas contraceptivas
	Fitoestrógenos	Plantas que têm substâncias que atuam com fungicidas e também plantas que podem regular os hormonais.
Outros	Surfactantes	Usados em formulações de detergentes, desodorantes, produtos para os cabelos, pinturas, maquiagem, pesticidas, lubrificantes etc.
	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	Encontrados em jazidas de petróleo, carvão e alcatrão e produzidos como subprodutos da queima do combustível. Também podem ser usados na fundição do alumínio e no processamento de petróleo.

4.3.4 Ação Disruptora do Bisfenol A

A metabolização do BFA dentro do corpo é um processo rápido, porém não se dá de forma completa, ou seja, não elimina todo conteúdo de BFA absorvido ou ingerido e, portanto, pode se acumular. Ao introduzir no corpo humano, o BFA é rapidamente absorvido, primeiramente pelo intestino e fígado e depois pelo trato gastrointestinal. Após essa absorção, o BFA se distribui de forma extensa nos órgãos do corpo humano podendo ainda ser excretado no leite materno no caso de lactantes (ENCARNAÇÃO, 2007; TSUTSUMI, 2005).

Durante a metabolização do BFA pelo organismo, praticamente não sofre reações de fase 1, as quais consistem em reações redox ou de hidrólise que degradam parte das moléculas absorvidas formando diversos tipos de metabólitos. Porém, o BPA é conjugado com ácido glucurônico ou sulfato e então absorvido na parede do intestino (BERNARDO

et al., 2015).

A conjugação do BFA é considerada um processo de desintoxicação do mesmo, já que somente sua forma livre possui atividade estrogênica (GEENS et al., 2012). Os conjugados de BFA são produzidos no fígado, e os que não são absorvidos no intestino são transportados pelo sangue até os rins e excretados pela urina. Exames urinários podem ser usados como forma de estimar a extensão da exposição ao BFA em seres vivos (VÖLKEL; BITTNER; DEKANT, 2005).

Segundo Vagi et al. (2014), o BPA interage com os receptores de estrogênio, operando ou bloqueando sua atividade fisiológica ou agindo como antagonista da testosterona na célula.

Além disso, o BFA pode atuar também nos cofatores relacionados à esses hormônios, os quais são compostos que se ligam aos hormônios ou seus receptores para permitir sua atuação, sendo essenciais ao seu funcionamento (Moriyama et al., 2002).

O BPA ainda apresenta um incerto potencial de bioacumulação dado sua grande afinidade à gordura (GENUIS et al., 2012).

O sistema digestivo também é alvo de compostos com atividade estrogênica assim como o BFA, devido ao fato dos órgãos do trato gastrointestinal serem os primeiros a entrarem em contato com o mesmo na via oral, podendo causar lesões na mucosa, distúrbios funcionais e tumores no sistema digestório. Apesar dessas informações, alguns estudos dizem não haver forte evidência de que o BPA apresente este tipo de ação em seres humanos (MICHALOWICZ, 2014).

4.4 Controle do Bisfenol A e Mudanças nos Hábitos de Consumo

Por todo mundo, alguns países implementaram leis em relação à diversas formas de exposição da população e meio ambiente ao BFA, principalmente no que diz respeito a produção de embalagens de alimentos. Já no Brasil, optou-se por proibir a importação e fabricação de mamadeiras que contenham Bisfenol A, considerando a maior exposição e susceptibilidade dos indivíduos usuários deste produto.

Segundo a ANVISA, em 2011, apesar da falta de clareza e comprovação do potencial tóxico do BPA, por precaução, em 16 de setembro de 2011, foi publicada a Resolução RDC nº 41, a qual proíbe a fabricação e importação de mamadeiras para alimentação de lactentes que contenham a substância bisfenol A na sua composição. Essa resolução também orienta um limite de migração específico (LME) para o BPA de até 0,60 mg/kg de alimento em qualquer embalagem, seja importada ou fabricada em território nacional, não fazendo restrição de uso ao tipo de material plástico utilizado na fabricação da embalagem.

Após tomar conhecimento do possível potencial nocivo que o BPA pode trazer à saúde dos seres humanos, principalmente dos bebês em crescimento ou gestação, uma nova oportunidade de mercado trouxe o surgimento de uma nova indústria de produtos não contendo Bisfenol A. Tais produtos, denominados BPA free são comuns em sites de produtos online e conseguem cada vez mais adeptos de consumo com o passar do tempo.

Existe uma grande variedade de artigos plásticos para as mais variadas utilizações no mercado atual, principalmente no que diz respeito à principal forma de exposição ao BPA, a exposição alimentar. No que diz respeito à reciclagem desse tipo de artigos de consumo, existem 7 símbolos de reciclagem que denominam o tipo de plástico majoritário em sua composição.

Dentre esta numeração, os símbolos destacados com as letras 3 e 7 representam compostos majoritariamente constituídos de Policloreto de Vinila (PVC) e compostos com multicamadas, respectivamente, os quais são os que possuem parcela de BPA em sua composição e vêm sendo evitados pelos consumidores mais conscientes dos possíveis danos que o BPA pode trazer à saúde. A Figura 5.1 ilustra os símbolos de reciclagem usados atualmente no Brasil (Green Me, 2014).

Figura 5.1: Símbolos Nacionais de Reciclagem. Fonte: Green Me, 2014.



Capítulo 5 – Processos de Tratamento de Bisfenol A

5.1 Introdução aos Processos de Tratamento

Pelo seu grande volume de consumo mundial, o BFA é um dos compostos que aparece no topo da lista de compostos DE presentes no meio ambiente e objetivo de diversos estudos relacionados ao tratamento por segregação ou degradação de compostos DE.

Os processos de segregação têm como princípio a mudança de fase total ou parcial do contaminante facilitando sua disposição de forma adequada ou pós tratamento. Já os processos de degradação têm como princípio a quebra das moléculas de contaminante em compostos menores e de menor impacto aos seres vivos e ambiental. O processo de degradação total desses componentes orgânicos complexos à CO₂ e H₂O é chamado de mineralização.

Não estão claros os níveis os quais os DE estão presentes no meio ambiente nem a

complexa interação entre ele e os demais compostos presentes. Dessa forma, durante o tratamento os compostos gerados podem gerar compostos de impacto menor ou maior ao meio ambiente e seres vivos.

As diferentes localidades geográficas apresentam diferentes níveis de exposição à compostos com atividade estrogênica devido principalmente as características distintas de consumo pelas populações e a diferentes matrizes de tratamento de água e esgoto adotadas nos diferentes países, por diferenças de culturas e classes sociais. Por esse motivo, a exposição ao BPA e aos DE não se dá de forma homogênea ao redor do planeta (SENCI, 2015)

Porém, partir do fim dos anos 1970, o número de pesquisas avaliando a ocorrência do BPA no meio ambiente começou a crescer principalmente nos países europeus e nos EUA. Esse crescimento permitiu um maior monitoramento dessa substância mesmo sendo encontrada, em muitos casos, em baixas concentrações no meio ambiente (SENCI, 2015).

A grande maioria das estações de tratamento de esgoto (ETE) utilizam processos biológicos como tecnologia principal. Este tipo de tratamento é focado na redução da matéria orgânica concentrada, não sendo específico para a remoção de DE presentes em baixas concentrações que se encontram abaixo de 50mg/L. A remoção de DE nesses casos é apenas uma consequência positiva intrínseca aos tratamentos utilizados (USEPA, 2009).

Uma vez no fluxo de consumo ou produção, os DE podem atingir as redes de coleta de esgoto por meio do lançamento de águas cinzas (derivadas dos chuveiros, lavatórios e lavanderias), águas negras (excretas de indivíduos que podem conter medicamentos de uso oral e hormônios naturais) e descarte, nas instalações sanitárias, de medicamentos quando não usados ou com prazo de validade expirado (Aquino, Brandt e Chernicharo, 2013).

Durante o processo de tratamento de esgoto em ETE, também pode ocorrer mudança de fase dos DE da fase líquida para a sólida por adsorção, passando esses compostos para o resíduo sólido gerado no tratamento, seja em lodo ou biomassa, o que pode acarretar riscos durante à disposição final adequada ou reúso do resíduo gerado. Um exemplo deste caso é o processo de lixiviação, que pode culminar na transferência de compostos DE dos resíduos para o solo e então para o lençol freático, contaminando principalmente as águas no subsolo.

Neste contexto, estudos específicos a respeito do BPA vêm sendo feitos considerando diferentes tipos de tratamento e diferentes condições de processo no intuito de entender como o BPA se transforma no meio ambiente e suas eficiências de remoção e degradação.

5.2 Principais Processos de Tratamento de Bisfenol A

Foi feito um levantamento de dados à partir de diversos estudos científicos a respeito do assunto para intuito de entender como as tecnologias disponíveis atualmente podem ser usadas no tratamento do BPA.

A Tabela 5.1 apresenta os principais estudos consultados e seus pontos mais relevantes e a Tabela 5.2 apresenta os principais parâmetros utilizados em cada um desses estudos.

TABELA 5.1: Principais Processo de Tratamento Encontrados durante a Pesquisa

PROCESSO	TIPO	[BPA]	REMOÇÃO	AUTOR	PAÍS	ANO
ADSORÇÃO - CARVÃO BETUMINOSO	FÍSICO QUÍMICO	20 mg/L	90%	MACHADO, Carla Rênes de Alencar et al	BRASIL	2015
ADSORÇÃO - CARVÃO VEGETAL	FÍSICO QUÍMICO	20 mg/L	20%	MACHADO, Carla Rênes de Alencar et al	BRASIL	2015
DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA	QUÍMICO	150 mg/L	90%	PEREIRA, G. F.	BRASIL	2011
FOTODEGRADAÇÃO	QUÍMICO	11,42 mg/L	83%	GOMEZ, Luisa F.; SARRIA, Victor M..	COLÔMBIA	2009

TABELA 5.1 (Continuação): Principais Processo de Tratamento Encontrados durante a Pesquisa

PROCESSO	TIPO	[BPA]	REMOÇÃO	AUTOR	PAÍS	ANO
MICRIFILTRAÇÃO	FÍSICO	0,3 mg/L 0,5 mg/L 0,7 mg/L	100% 24% 37%	ZIELINSKA, M. et al.	POLÔNIA	2016
NANOFILTRAÇÃO	FÍSICO	0,3 mg/L 0,5 mg/L 0,7 mg/L	100% 24% 37%	ZIELINSKA, M. et al.	POLÔNIA	2016
ELETROCOAGULAÇÃO	FÍSICO QUÍMICO	23 g/L 26 g/L	66% 98%	COOK, M. M et al	EUA	2016

TABELA 5.2: Parâmetros dos Principais Processo de Tratamento Encontrados durante a Pesquisa

PROCESSO	REMOÇÃO	PARÂMETROS UTILIZADOS
----------	---------	-----------------------

ADSORÇÃO - CARVÃO BETUMINOSO (CB)	90% (8h)	BPA sigma aldrich 99,5% pureza / Concentração inicial BPA= 20mg/L CB = Norit 1240 W; CV = Carbomafra C119 Capacidade adsortiva: CB=76mg BPA/g; CV=27mg BPA/g Área sup BET: CV: 634,5 m ² g ⁻¹ ; CB: 971,8 m ² g ⁻¹ Característica do Poro: CV:microporos ; CB:mesoporos
ADSORÇÃO - CARVÃO VEGETAL (CV)	20% (4h)	Ajuste Modelos: (Langmuir): CV:satisfatório; CB: satisfatório (Freundlich): CV:ruim; CB:satisfatório
DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA	90%	Dados Gerais: BPA Sigma Aldrich, p.a. 99% pureza; Anodos Nb/DDB: área total exposta = 11,77 cm ² ; densidade de corrente 30mA/cm ² ; pH=6; 60 min Fonte: potenciostato/galvanostato Ecochemie, modelo PGSTAT 30, controlado por programa de computador Autolab, versão 4.9 DDB = Eletrodo de diamante dopado com Boro
FOTODEGRADAÇÃO (Fotocatálise Heterogênea)	83,4%	Parâmetros ótimos: T = 240 min [BPA] _i = 0,05 mM ; [TiO ₂] = 100 mg/L Materiais: BPA Aldrich sólido, TiO ₂ Degussa P25 densidade 3.8 gr/cm ³ , BET 55 m ² /mg, Tamanho médio partícula 30 nm, D poro = 5,6 nm Reator: Foto-reator catalítico: superfície tubular concêntrica, lâmpada UV, 40 W, 360 nm, L = 124 cm e D = 2 cm (Lexmana), tubo da fonte de radiação D = 4 cm, L = 110 cm (Pirex). Mangueiras Recirculação, borracha de silicone, D = 0,5 cm. Bomba peristáltica (1 L Beaker). Para gerar uma V = 400 mL / min, Reynolds = 2766.72 (fluxo de transição lam. – turb.) / TiO ₂ suspensão: Sol. BPA = 0; 0,01; 0,05; 0,1 mM 1 L de água. Dióxido de titânio 0; 100; 250; 500 mg / L de TiO ₂ . / Sol H ₂ O – TiO ₂ - BPA

TABELA 5.2 (Continuação): Parâmetros dos Principais Processo de Tratamento Encontrados durante a Pesquisa

PROCESSO	REMOÇÃO	PARÂMETROS UTILIZADOS
MICROFILTRAÇÃO	100% 24% 37%	Processo: Efluente Biotratado (Vazão alimentação): 7 kg de COD/(m ³ /d) / (COD/Nitrogenio): = 7,2 / (Tempo retenção) = 1,5 h ; (Fluxo): cruzado e escoamento turbulento ; (Fluxo médio pós lavagem): NF: 80 L/(m ² h) ; MF:1500 L/(m ² h) ; (Vazão alimentação): 22–29 L/min/ (Temperatura): 21 °C. ; (Pressão inicial): MF: 0.3 MPa ; NF: 0.7 MPa / (Caracterização permeado/retido): SST, DBO ₅ , COD, SSV Membrana: Dimensões membrana: L = 200 mm e D = 25mm; Área específica filtração 0,1 m ² ; (Área específica): 680 m ² /m ³ ;
NANOFILTRAÇÃO	100% 24% 37%	
ELETROCOAGULAÇÃO	66% 98%	Unidade de eletrocoagulação: Efluente terciário municipal Unidade EC 110 volts (Powell Water Systems, Inc.) Fonte de energia: conversor (CA) p/ (CC) 110 volts. Bomba peristáltica (Cole-Parmer®Masterflex). A Câmara EC (35,6 cm x 5,4 cm x 2,5 cm) resina acrílica não condutora V = 487,5 mL. 9 lâminas de reação de alumínio (30,5 cm x 2,5 cm x 0,3 cm) arranjo vertical L = 3,18 mm. V lâmina = 24,6 cm ³ , V residual = 266,3 mL.

5.2.1 Processos Envolvendo Sorção e de filtração em membranas

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de adsorção quanto os de absorção. A adsorção consiste no processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface já a absorção é o processo que se dá pela interpenetração de um soluto em outra fase (PERRY et al., 1984).

No processo de sorção ocorre a transferência de um ou mais constituintes (sorbatos) de uma fase para a superfície de uma outra fase (sorvente). Este processo pode ocorrer entre diferentes tipos de interfaces envolvendo gases, líquidos e sólidos. A sorção permite remover de forma efetiva tanto poluentes de correntes gasosas como de soluções líquidas, sejam eles inorgânicos ou orgânicos (HARO, 2013).

Machado et al, (2015) estudaram a remoção de BPA na concentração de 20 mg/L por absorção em carvão e obtiveram remoções de BPA de 90% para carvão de origem betuminosa e 20% para carvão de origem vegetal.

Os valores bastante discrepantes de remoção para o BPA nas duas matrizes se deram por diferentes características intrínsecas ao processo e seus componentes, tais como a origem da matriz utilizada, o tamanho da molécula de BPA, a carga superficial do BPA e da superfície de adsorção e a interação BPA-matriz.

Zielinska et al. (2016) estudaram a eficiência da remoção de BPA em membranas de cerâmica de Microfiltração (MF) e Nanofiltração (NF) e obtiveram remoções entre 24 e 100% para o processo de Microfiltração e entre 37 e 100% para a o processo de Nanofiltração. Nos dois casos, a remoção dependeu fortemente da concentração de BPA usada. Quanto maior a concentração usada maior foi a remoção do BPA. Os principais parâmetros avaliados foram novamente o tamanho dos poros das membranas de MF e NF e a interação entre o BPA e a superfície das membranas.

Ainda segundo os resultados, uma maior eficiência no processo de remoção por NF se deu principalmente devido ao tamanho dos poros da membrana de MF ser algumas ordens grandeza acima do tamanho do BPA, possibilitando a remoção apenas do BPA ligado às partículas orgânicas em solução.

Dessa forma, a presença de matéria orgânica aumentaria a remoção do BPA em membranas. Além disso, a adsorção do BPA ocorreu somente até a saturação da superfície das membranas e foi importante principalmente na NF devido ao menor tamanho de poro da membrana. À medida que a superfície de da membrana foi saturada a remoção de BPA se tornou menor e uma concentração maior de BPA foi encontrada no permeado da membrana.

Mesmo apresentando baixa solubilidade e por Choi et al. (2005), o BPA apresentou-se também na fase líquida, logo a remoção do BPA em fase líquida foi atribuída à membrana de NF, com menor tamanho de poro, a qual foi a responsável pela remoção da maior parte do BPA, principalmente em maiores concentrações iniciais desse composto.

Os autores concluem que as membranas de cerâmica de MF parecem uma solução promissora para o pós-tratamento de águas residuais contendo BPA, além possuírem vantagens tais como estabilidade mecânica, estabilidade química, boa vida útil e custo reduzido em relação as membranas de NF, as quais operam em maiores pressões, o que aumenta os custos com energia.

5.2.2 Processos Eletroquímicos

Pereira (2011) estudou a degradação eletroquímica do BPA utilizando eletrodos de Diamante dopados com Boro e foi atingida uma remoção de 90% da concentração inicial de 150 mg/L de BPA. Os resultados obtidos mostraram que para valores de $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 11$ os resultados foram muito semelhantes e assim neste caso o pH não exerceu forte influência no processo. Já o aumento de temperatura aumentou a taxa com que os anéis aromáticos do BPA foram degradados e influenciou no transporte de massa para a superfície de degradação, aumentando a eficiência do processo nos dois casos. O material do eletrodo foi outro fator importantes no estudo já que mede a influência no mecanismo de oxidação do BPA e na janela de potencial na qual o processo ocorre.

Outra tecnologia que pode ser utilizada no tratamento de efluentes é a Eletrocoagulação. Esta tecnologia reduz os níveis de contaminantes ao passar uma corrente elétrica pelo efluente contaminado gerando precursores coagulantes pela oxidação eletrolítica do material do ânodo.

Cook et al. (2016) estudaram a remoção do compostos DE, incluindo o BPA, através do processo de Eletrocoagulação (EC) utilizando lâminas de alumínio e obtiveram eficiências de remoção entre 42 e 98% para concentrações iniciais de BPA de 23 mg/L e 26 mg/L, respectivamente.

Os anodos nos processos de EC são em geral compostos por metais baratos como alumínio e ferro, os quais são eficazes na absorção de uma ampla gama de poluentes, incluindo poluentes orgânicos solúveis. Durante o processo de EC, formam-se hidróxidos e óxidos metálicos insolúveis os quais adsorvem poluentes particulados e/ou dissolvidos durante sua precipitação e os tornam, mais facilmente separáveis. Um esquema do processo de EC utilizado por Cook et al. (2016) é apresentado na Figura 5.1.

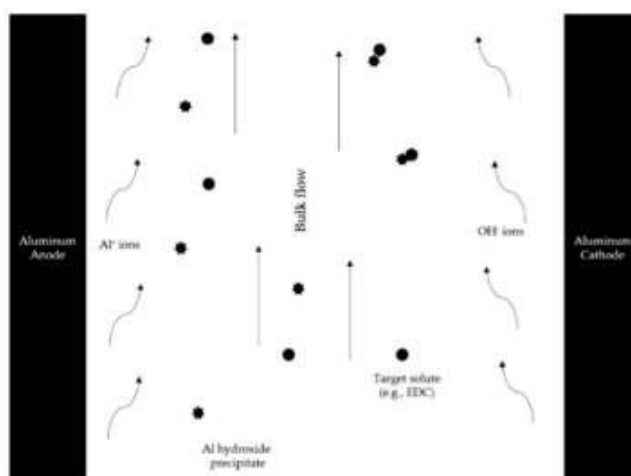


Figura 5.1: Esquema representativo do fluxo do efluente e suas interações ao percorrer a câmara de reação durante o processo de EC. As duas barras verticais pretas representam os eletrodos onde a energia está conectada e o espaço branco entre eles representa a solução do efluente que passa pelos eletrodos. A dissolução do metal ocorre no ânodo, que gera íons alumínio. A reação de redução ocorre no cátodo, formando íons hidróxido. A reação de precipitação ocorre quando os íons alumínio e hidróxido se combinam para formar hidróxido de alumínio (estrelas). Os hidróxidos de alumínio formam estruturas que

adsorvem os contaminantes (círculos), permitindo sua remoção (COOK et al, 2016).

O consumo de energia e reposição das lâminas corroídas são os principais custos envolvidos no processo de EC.

5.2.3 Processos Oxidativos Avançados

Muitos processos utilizados na degradação de compostos orgânicos são baseados na sua total conversão em compostos intermediários menos reativos ou sua completa mineralização até CO₂ e H₂O. Esses processos são chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais vêm sendo muito utilizados em estudos recentes que avaliam o potencial de degradação de DE, inclusive o BPA.

Os POA são baseados na formação do radical hidroxila, o qual possui um potencial padrão de redução de $E^\circ = +2,80$ V, muito maior que as demais espécies oxidantes mais usadas em processos de oxidação, tal como mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Valores de Potencial Padrão de Redução (E°) de Espécies Oxidantes
Fonte: (SENCI, 2015)

ESPÉCIE	E° (V)
Radical Hidroxila OH•	+ 2,80
Ozônio O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio H ₂ O ₂	+1,77
Hipoclorito ClO ⁻	+1,43
Radical Peridroxil HO ₂ •	+1,42
Cloro Cl ₂	+1,36
Oxigênio O ₂	+1,23

As principais vantagens dos POA são o forte poder oxidante do radical hidroxila, a oxidação ou mineralização total dos poluentes, a baixa seletividade, alta eficiência e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (DEZZOTI, 2008).

A baixa seletividade de degradação do radical hidroxila se torna uma vantagem a medida que permite a degradação de uma vasta gama de compostos orgânicos sem mudanças bruscas nas condições do processo.

Existem também algumas desvantagens associadas aos POA, no que diz respeito ao alto custo de fontes de radiação UV, custos com consumo de energia elétrica, custos de manutenção e custos com agentes oxidantes. Por outro lado, algumas dessas desvantagens podem ter seu impacto mitigado mediante o uso de energia solar e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do POA em si.

Gomez e Sarria (2009) estudaram a fotocatalise heterogênea do BPA em água num reator fotocatalítico usando luz UV e dióxido de titânio e obtiveram remoção máxima de 83,2% do BPA inicial na concentração de 11,41 mg/L utilizando 100 mg/L de TiO₂ em suspensão. Este processo baseado na ação dos radicais hidroxila é classificado como um dos POA e a geração de radicais hidroxila é feita à partir da excitação de elétrons na superfície do catalisador de TiO₂. os principais fatores que influenciaram no processo de degradação do BPA no estudo foram a concentração de BPA, a quantidade e disposição física do catalisador, a temperatura do meio, a formação de produtos intermediários e a disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador.

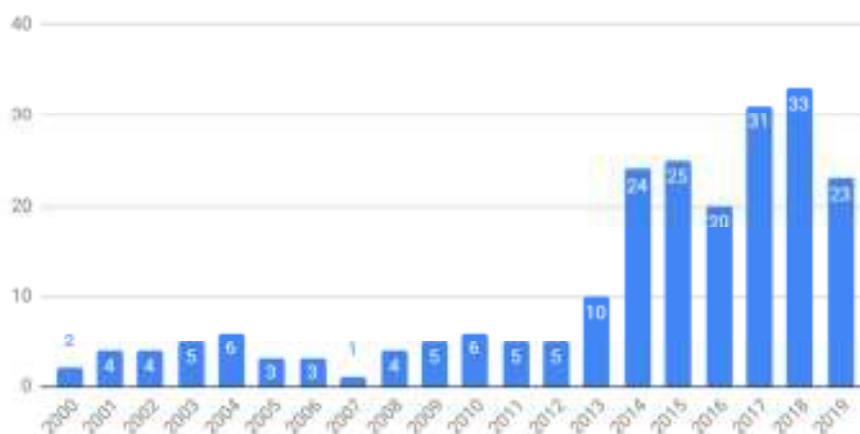
5.3 Estado da Arte sobre o Bisfenol A e Disruptores Endócrinos

No intuito de ilustrar e entender o cenário de conhecimento disponível a respeito dos disruptores endócrinos, mais precisamente do BFA, foi feito um levantamento de dados a respeito da quantidade de publicações disponíveis ligadas à esses temas. Neste levantamento foi usado o banco de dados Scopus, no qual foram aplicados filtros de acordo com palavras chave ligadas à esses temas. Por se tratar de um banco de dado que utiliza a língua inglesa como oficial, a associação de palavras chave usada na pesquisa foi “Endocrine Disruptors and Bisphenol A”.

Dentre os temas abordados nos artigos encontrados como resultado, foram selecionados 5 áreas mais relevantes e semelhantes aos temas centrais deste trabalho, os quais foram: Engenharia Química, Química, Engenharia, Ciência Ambiental e Energia. Os resultados foram organizados segundo ano de publicação e país de origem e as buscas foram limitadas à publicações de acesso aberto, dos tipos review ou artigo com data de publicação entre os anos 2000 - 2019, período onde foi considerado que os temas discutidos nesses texto começaram a ganhar relevância na ciência global.

O gráfico da Figura 7.1 apresenta o total dos 219 resultados para o termo “Endocrine Disruptors and Bisphenol A” de acordo com os filtros aplicado e temas selecionados.

Figura 7.1: Distribuição de Publicações/Ano Relacionadas ao Tema “Endocrine Disruptors e Bisfenol A”. Fonte: Base Scopus



A partir dos resultados apresentados na Figura 7.1, pode-se observar que existe um crescimento acentuado desde os anos 2000 na quantidade de estudos relacionados à

compostos disruptores endócrinos, os quais são resultado da maior visibilidade que essa família de compostos ganhou nas últimas duas décadas, devido principalmente aos avanços nas tecnologias de detecção de compostos químicos e início de evidência científicas que mostravam as grandes quantidade encontradas desses compostos no meio ambiente. Os avanços tecnológicos e analíticos possibilitaram a detecção de diversos desses compostos em concentrações muito pequenas, tais como se apresentam na maioria dos rejeitos e efluentes dos mais variados tipos, sejam domésticos ou industriais.

O gráfico da Figura 7.2 apresenta a concentração percentual de publicações em relação ao país de origem e/ou território relacionadas ao termo “Disruptores Endócrinos e Bisfenol A” segundo os critérios mencionados anteriormente.

Figura 7.2: Distribuição de Publicação/Ano Relacionadas ao Tema “Endocrine Disruptors e Bisfenol A”. Fonte: Base Scopus



Segundo os dados obtidos, países mais avançados em tecnologia como os países europeus, além de EUA, Japão, Coreia, China e Índia são os países onde há um maior número de trabalhos científicos relacionados à temática dos disruptores endócrinos, o que é esperado devido ao maior investimento financeiro e suporte do governo e de institutos privados de pesquisa nesses países.

Capítulo 6 – Conclusões

No que diz respeito ao potencial disruptivo do BPA no Sistema Endócrino, os dados disponíveis em literatura sugerem incerteza à respeito tanto das doses quanto dos efeitos provocados pelo BPA nos seres vivos. Diversas espécies apresentam reações metabólicas diferentes ao BPA e estas reações dependem do nível de absorção deste composto por cada uma delas. Novos estudos devem ser realizados para comprovar a extensão da toxicidade do BPA e seus reais limites de segurança, principalmente para o ser humano. A EPA (Environmental Protection Agency) Americana vem fazendo um largo trabalho neste sentido. Porém, a barreira da indústria petroquímica é enorme.

Quanto à exposição, as características de consumo populacionais determinam em

grande parte a exposição ao BPA e demais compostos DE. Porém, no geral, a exposição alimentar é a forma majoritária dentre formas existentes de exposição e deve ser o foco de ação inicial para mitigar o contato, principalmente do ser humano, com o BPA.

Com base nos estudos consultados, os processos de Nanofiltração, Adsorção em Carvão Ativado e Degradação Eletroquímica se mostraram alternativas muito eficientes dentre as alternativas encontradas, dado que apresentaram remoções acima de 90% do BPA inicial. Esse fato é reforçado pelo fato desses tratamentos analisarem quantidades muito maiores de BPA em relação as quantidades encontradas para este composto no meio ambiente, na ordem de ng/L e microg/L.

Todos os tratamentos encontrados possuem suas vantagens e desvantagens associadas e os fatores de custo, manutenção e implantação são os de maior relevância e impedimento quanto as suas aplicações.

Sendo assim, a viabilidade econômica e os efeitos de escalonamento devem ser avaliadas para implementação destes processo em escala industrial no caso específico da remoção do BPA.

Por fim, a avaliação da remoção de BPA utilizando alguma dessas técnicas mencionas e em uma faixa mais abrangente de concentrações com a finalidade de englobar uma maior quantidade de níveis de exposição será também objeto de posterior estudo para tornar viável de fato alguma dessas alternativas na remoção deste compsoito e compostos orgânicos DE em geral.

Referência Bibliográficas

ALONSO, Thiago Vinícius. Estudo da formação de Adutos Gerados por Resina Epóxi e Polialquileno Glicóis. 2013. 118p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/390501/ALIMENTOS%2BResolu%25C3%25A7%25C3%25A3o%2BRDC%2Bn.41_2011%2B-%2BProibi%25C3%25A7%25C3%25A3o%2Bde%2Bmamideiras%2Bcom%2BBPA.pdf/cd0616e8-36a3-4c8a-9933-09c4bc97593e. Acesso em 02 Jan 2020

AQUINO. S.F de ; BRANDT. E. M. F ; CHERNICHARO. C. A. de .L. Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos em Estações de Tratamento de Esgoto: Revisão da Literatura. 187. Revista Engenharia Sanitária Ambiental, Minas Gerais, v.18, n.3, n. 187, pg. 187-204, jul. – set. 2013.

BERALDO, Daniele Alves de Souza. Desenvolvimento e Validação de Método Analítico para Análise de Bisfenol A e Nonilfenol em Águas Superficiais da Cidade de Americana, SP. 2012. 79p. Dissertação (Mestrado) – Química Analítica e Inorgânica – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BERNARDO, Paulo Eduardo Masselli et al. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade–Uma Revisão. Revista do Instituto Adolfo Lutz, v. 74, n. 1, p. 1-11, 2015.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Disruptores Endócrinos no Meio Ambiente: Parte 1 - Efeitos e Consequências. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, Junho 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300027&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 06 Set. 2019.

Bisfenol A prejudica fertilidade e aumenta o risco de síndrome de Down em fetos. *Veja*, 22 Setembro 2011. Disponível em: <<https://veja.abril.com.br/saude/bisfenol-a-prejudica-fertilidade-e-aumenta-o-risco-de-sindrome-de-down-em-fetos/>>. Acesso em 07 dez. 2019.

CAMARCA, A. et al. Human Peripheral Blood Mononuclear Cell Function and Dendritic Cell Differentiation Are Affected by Bisphenol-A Exposure. *PLoS ONE*, v. 11, n. 8, 2016.

CAO XL, CORRIVEAU J, POPOVIC S. Levels of bisphenol A in canned soft drink products in Canadian Markets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009.

CHAMBEL, João Henrique de Matos. Contribuição para o Estudo da Remoção em ETAR de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol no Tratamento Biológico. 2011. 85p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia do Ambiente – Universidade Nova de Lisboa. 2011

CHEVREIER, J et al. Maternal Urinary Bisphenol A during Pregnancy and Maternal and Neonatal Thyroid Function in the CHAMACOS Study. *EUA*, 2013

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*. v. 58, p. 1535–1545, 2005.

COOK, M. M et al, Removal of Six Estrogenic Endocrine-Disrupting Compounds (EDCs) from Municipal Wastewater Using Aluminum Electrocoagulation, *Revista Water*, 2016

COSTA, L. A.. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Bisfenol A em Amostras de Águas Naturais por CG/EM. 2008. 65p. Dissertação (Mestrado) – Tecnologias Ambientais – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2008.

ENCARNAÇÃO, I.P.M.F. Estudos de migração do bisfenol A em biberões (Dissertação de mestrado). Universidade de Lisboa. Lisboa, 2007.

Exposição ao bisfenol-A em grávidas eleva risco de câncer de mama. *Veja*, 05 maio 2012. Disponível em: <veja.abril.com.br/noticia/saude/exposicao-ao-bisfenol-a-em-gravidas-eleva-risco-de-cancer-de-mama>. Acesso em 07 dez. 2019.

FLINT, S. et al. Bisphenol A exposure effects and policy; a wildlife perspective. *Journal of Environmental Management*. 2012; 104:19–34.

GAMAGE, N.P.; CHELLAM, S. Aluminum electrocoagulation pre treatment reduces fouling during surface water microfiltration. *Journal of Membrane Science*. 2011, 379, 97–105.

GEENS, T, AERTS D, BEERTHOT, C, Bourguignon JP, Goeyens L, Lecomte P, et al . A

review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol A. *Food Chem Toxicol.* 2012; 50(10): 3725-40.

GENUIS S.J. et al. Human excretion of bisphenol A: blood, urine, and sweat (BUS) study. *Journal of Environmental Public Health.* 2012.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quím. Nova*, São Paulo, v.30,n.3,p.695-706, jun.2007.

GOMEZ, L. F.; SARRIA, V. M. Fotodegradação Heterogênea de Bisfenol A em Água com Dióxido de Titânio. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1164-1169, 2009.

GOTRO, J. The Winding Road to Renewable Thermoset Polymers Part 5: Epoxies. *Polymer Innovation Blog*. Disponível em: <<http://polymerinnovationblog.com/the-winding-road-to-renewable-thermosetpolymers-part-5-epoxies/>>. Acesso em: 18 Nov. 2019.

GREEN ME. Entenda o que significam os códigos de reciclagem. Disponível em: <<https://www.greenme.com.br/consumir/reutilizacao-e-reciclagem/917-entenda-o-que-significam-os-codigos-de-reciclagem/>>, São Paulo, 2014.

GROSHART, C. P.; OKKERMAN, P. C.; PIJNENBURG, A. M. C. M. Chemical study on bisphenol A. *Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat*. Disponível em <<http://www.rws.nl/rws/rikz/thema/ikc/rapport2001027.pdf>>, 2001.

GUERALD, C. C. T. Degradação do bisfenol A na presença de ácido tioglicólico: estudo da influência dos parâmetros em reator batelada com recirculação empregando-se o processo foto-Fenton. 2014. 67p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2014.

HUANG Y.Q, et al. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International.* 2012; 42: 91-9.

JETTEN, J, KRUISF, N. Quality and safety aspects of reusable plastic food packaging materials: influence of reuse on intrinsic properties. *Food Addit Contam.* 2002; 19(1): 76-88.

KRISHNAN A.V. et al. Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology.*1993; 132(6): 2279-86. doi: <http://dx.doi.org/10.1210/endo.132.6.8504731>

MACHADO, C. R. de A. et al . Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. *Rev. Ambient. Água*, Taubaté,v.10, n.4, p.915-927,dez.2015.

Disponível em http://www.scielo.br/scielo.phpscript=sci_arttext&pid=S1980993X2015000400915&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 16 Out 2019.

MICHALOWICZ J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. *Environ*

Toxicol Phar. 2014; 3 (2):738-58.

MOLLAH, M.Y.A. et al. Electrocoagulation (EC)—Science and applications. Journal of Hazardous Materials 2001, 84, 29–41.

MONTAGNER, Tiago Albano. Desenvolvimento e Validação de Método de Análise de Bisfenol A em Amostras de Saliva Humana por CG-EM. 2013. 84p. Dissertação (Mestrado) – Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2013

MORIYAMA, K. et al. Thyroid hormone action is disrupted by bisphenol A as an antagonist. J. Clin. Endocrinol. Metab., v. 87, p. 5185–90, 2002.

NAHRA, S. Policarbonato, 2018. Disponível em: <<https://querobolsa.com.br/enem/quimica/policarbonato>>, Acesso em: 18 jan. 2020.

NEUTEGEM, K. A. V. von. Estudo comparativo entre métodos de desinfecção por cloro e por ozônio em estações de tratamento de água, com foco na degradação de desreguladores endócrinos. 2018.

OTERO, C. S. , CARVALHO, M. S. de. BISFENOL-A E OS EFEITOS DA SUBSTÂNCIA NO DESENVOLVIMENTO HUMANO: A VIOLAÇÃO OCULTA DOS DIREITOS DA PERSONALIDADE NA TRANSPARÊNCIA E RESISTÊNCIA DO PLÁSTICO. São Paulo, 2014. Disponível em: <publicadireito.com.br/artigos/?cod=eadd2c9c45ec261d>, Acesso em: 18 jan, 2020.

PEREIRA, G. F. Detecção e Degradação Eletroquímica do Bisfenol A Utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011.

PEREZ, M.A.F. O bisfenol A e as legislações para contato com alimentos. Boletim de Tecnologias de Desenvolvimento Embalagens. 2012; 24(2): 5p. Disponível em: http://www.cetea.ital.sp.gov.br/informativo/v24n2/v24n2_artigo2.pdf

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Chemical engineers handbook. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

SANTOS, E.P.C.C. Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto. 150p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

SARAIVA, D. O que São Hormônios?. Disponível em: <<http://obesidade98.blogspot.com/2013/12/o-que-sao-hormonios-hormoniossao.html>>. Acesso em: 18 jan. 2020."

SARON, E.S. Estabilidade de suco de maracujá acondicionado em embalagens de aço com diferentes revestimentos orgânicos [dissertação de mestrado]. Campinas (SP): Universidade Estadual de Campinas; 2004.

SENCI, R. S. EFEITOS DO BISFENOL A: UM DESREGULADOR ENDÓCRIN O.

Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA. Assis, p. 73. 2015.

TAKAO, Y. LEE, H.C. KOHRA, S. Arizono K. Release of bisphenol A from food can lining upon heating. *J Health Sci.* 2002; 48(4): 331-4.

TSUTSUMI, O. Assessment of human contamination of estrogenic endocrine-disrupting chemicals and their risk for human reproduction. *J Steroid Biochem Mol Biol.* 2005; 93(2-5): 325-30.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. (2009) Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works. Washington D. C., EUA.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Mecanismo de Ação Hormonal. Disponível em: <<http://iptv.usp.br/portal/video.action?idItem=9236>>, São Paulo, 2013.

VALE. L.Y.; SILVA. R. P. Bisfenol A: Toxicologia e Mecanismos de Síntese. Disponível em: <<https://www.studocu.com>>, Acesso em: 18 jan. 2020.

VOLKEL, W. BITTNER, N. DEKANT, W. Quantitation of bisphenol A and bisphenol A glucuronide in biological samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Drug Metab Dispos.* 2005; 33(11): 1748-57.

WADE, V. et al. Large Effects from Small Exposures. III. Endocrine Mechanisms Mediating Effects of Bisphenol A at Levels of Human Exposure, *Endocrinology*, Volume 147, Issue 6, 1 June 2006, Pages s56–s69.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A Report of Joint FAO/WHO Expert Meeting. 2010 . Disponível em: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/97892141564274_eng.pdf]. Acesso em 23 Dez, 2019)

ZHOU, G.-J., LI, X.-Y., LEUNG, K.M.Y. Retinoids and oestrogenic endocrine disrupting chemicals in saline sewage treatment plants: Removal efficiencies and ecological risks to marine organisms (2019) *Environment International*, pp. 103-113.

ZIELINSKA, M. et al. Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration (2016) *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (9), pp. 2239-2248.